

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

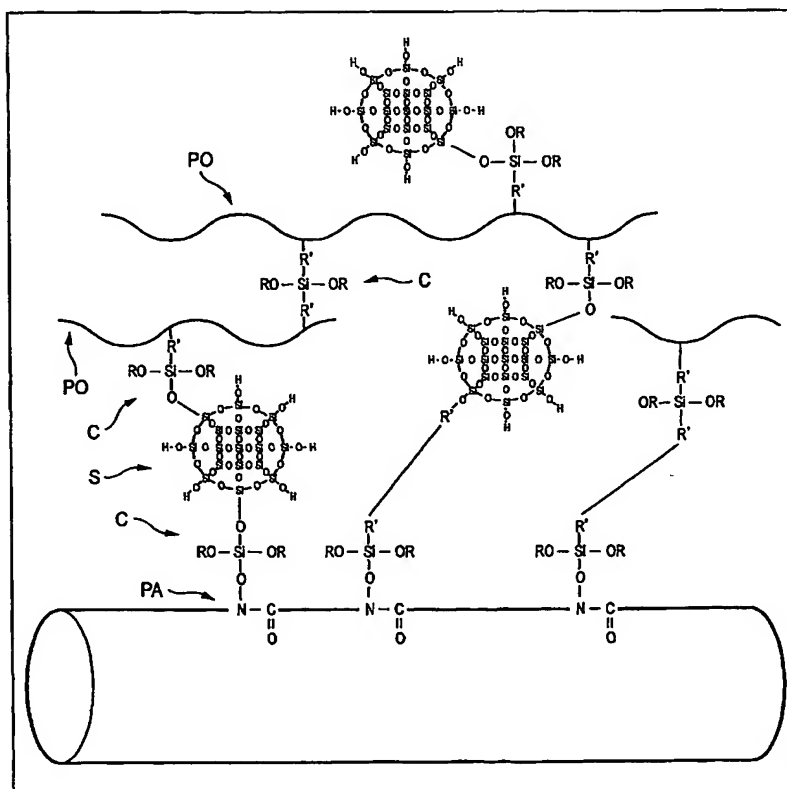
(10) 国際公開番号
WO 2004/039881 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/00, C08K 7/02, 5/54, 3/36, C08J 5/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013792
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 28 日 (28.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-314846
2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8333 東京都港区三田一丁目 4 番 2 8 号 Tokyo (JP). 大丸産業株式会社 (DAIMARU SANGYO KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒131-0032 東京都墨田区東向島三丁目 1 7 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山本 新治 (YAMAMOTO, Shinji) [JP/JP]; 〒111-0043 東京都台東区駒形 2-1-1 3 大和ポリマー株式会社内 Tokyo (JP). 江頭 誠 (EGASHIRA, Makoto) [JP/JP]; 〒852-8065 長崎県長崎市横尾四丁目 7-5 Nagasaki (JP). 八木 清 (YAGI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿

[続葉有]

(54) Title: POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION AND PROCESSES FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法



(57) Abstract: A polyolefin resin composition characterized by comprising a polyolefin, a polyamide fiber, a silane coupling agent, and silica particles, which composition is produced by kneading together a resin composition comprising a polyolefin, a polyamide fiber and a silane coupling agent, and silica particles, by kneading together a resin composition comprising a polyolefin, a polyamide, a silane coupling agent and silica particles, and a polyamide, or by kneading together a polyolefin, a polyamide, a silane coupling agent, and silica particles. The composition can be suitably used in a wide field of application including industrial products either as such or as a master batch to be added as a reinforcement or a modification to other resins or rubbers.

(57) 要約: ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とし、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練するか、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子からなる樹脂組成物とポリアミドとを混練するか、または、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及

びシリカ粒子を混練することにより得られる。そのまま、あるいは、さらに他の樹脂やゴムに強化材料・改質材料として添加するマスターバッチとして用いることで、工業製

[続葉有]



1500番地 矢崎総業株式会社内 Shizuoka (JP). 牛島均 (USHIJIMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県 裾野市 御宿 1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, LT, MX, PH, PL, PT, SK, US, VN.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

本発明は、ポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法に関する。

背景技術

ポリオレフィン樹脂は軽く成形が容易である程度の機械的強度を備えているので広い範囲に使用されている。しかし、強度や弾性率が必要な場合はガラス繊維、タルク、クレー、タンカル等を添加するが、加工性や軽量性が損なわれたり、成形品の外観が悪くなる場合があり、このような欠点を改良したポリオレフィン樹脂が求められていた。

例えば、ポリプロピレンとポリアミドの界面での剥離のない軽量複合繊維が開示されている（例えば、特開平３－２７９４１９号公報の第２頁、特開平４－２７２２２２号公報の第２頁、特開平４－２８１０１５号公報の第２頁参照）。芯鞘繊維でポリプロピレンの染色性を改善を目的としている。しかし、これらの方法や繊維は口径の小さな紡糸ノズルから押し出し、高速紡糸したり溶媒処理、その他溶融して太さ０．１～１デニール（d）の極細繊維を得るのが目的であったので生産性が悪く経済的な製法とは言えない。またこれらの繊維は極細繊維の連続繊維であって光沢や風合の良い織物、合成皮革の素材として優れているがゴムや樹脂に充填して混練する場合には連続繊維であるために混練による分散が困難であった。

高分子化学，２９，３２４，２６５（１９７２）及び高分子論文集，４７，４，３３１（１９９０）には無水マレイン酸変性ポリプロピレンを少量介在させた

ナイロン／ポリプロピレンブレンド系では両者の相溶性が向上して分散粒子径を極めて小さくして機械的性質（耐衝撃性、引張強度）を向上させている。しかしブレンド比が50／50付近で機械的性質が著しく低下した。ポリアミド繊維が微細にポリオレフィンマトリックス中に分散した組成物が開示された（例えば、特開平11-106570号公報の第1頁参照）。この組成物はゴムや樹脂の強化材料として有望でありポリオレフィンを加えると加工性、強度及び弾性率が向上する。

また、特開平11-302464公報（第1頁）には、ポリオレフィンを99～90重量部、ポリアミド繊維を1～10重量部含有する組成物が開示されている。この組成物は成形加工性、軽量性に優れると共に強度や弾性率、寸法安定性も良好である。しかしながら、この公報に開示の組成物には、耐磨耗性については改善がなされていない。

開示の概要

よって本発明は、耐磨耗性、難燃性に優れ、かつ強度や弾性率等の特性が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明によれば、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物が提供される。

好ましくは、前記ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有している。

好ましくは、前記シリカ粒子の含有量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して1～100重量部である。

好ましくは、前記ポリオレフィンと前記ポリアミド繊維の存在比が5：5～9：1（ポリオレフィン：ポリアミド）の範囲内である。ここで前記存在比が8：2

(ポリオレフィン：ポリアミド)であることが好ましい。

好ましくは、前記ポリアミド繊維の平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が20以上、1,000以下である。

本発明によれば、ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物を用意するステップと、

シリカ粒子を用意するステップと、

前記樹脂組成物と前記シリカ粒子を混練するステップとを具備して成るものも提供される。

この場合、前記シリカ粒子の添加量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して1～100重量部であることが好ましい。

本発明によれば、ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

少なくとも、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子からなる樹脂組成物を用意するステップと、

ポリアミドを用意するステップと、

前記樹脂組成物と前記ポリアミドを混練するステップとを具備して成るものも提供される。

本発明によれば、ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、

ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を用意するステップと、

前記ポリオレフィン、前記ポリアミド、前記シランカップリング剤及び前記シリカ粒子を混練するステップとを具備して成るものも提供される。

これらの場合、前記シリカ粒子の添加量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して1～60重量部であることが好ましい。

好ましくは、前記ポリオレフィンと前記ポリアミドの添加量比が5：5～9：

1（ポリオレフィン：ポリアミド）である。ここで前記添加量比が8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）であることが好ましい。

好ましくは、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機を用いて、ポリオレフィンの融点より10℃以上、ポリアミド繊維、ポリアミドの融点以下の温度で混練を十分に行う。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物により、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物よりも、耐磨耗性、難燃性、強度や弾性率等を向上させることが出来る。この作用機構は、明確ではないが、ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子の混合物等を混練することにより、該混合物中の各成分が、熱履歴、圧力履歴を受けて、図1に示すように、シランカップリング剤CによるポリオレフィンPOのシラン変性部とポリアミド繊維PAのアミド結合部の水素との結合に加えて、かかるポリオレフィンPOのシラン変性部とシリカ粒子Sとの結合が生じているためと考えられる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物の推定作用機構を示す概念図である。

図2A～Cは、本発明におけるポリオレフィン樹脂組成物の耐磨耗性の評価方法を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明のポリオレフィン樹脂組成物およびその製造方法について詳細に説明する。

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、80～2

50℃の範囲の融点のものが好ましい。このような好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体及び、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体などがある。また、塩素化ポリエチレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

これらポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン・プロピレンブロック共重合体(EPBC)、エチレン・プロピレンランダム共重合体(EPRC)、エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン・アクリル酸エチル共重合体(EEA)及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローインデックス(MFI)が0.2～50g/10分の範囲のものが最も好まし

いものとして挙げられる。これらを１種のみ用いてもよく、２種以上を組合せてもよい。

本発明に用いられるポリアミドは、特に限定されず、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド（以下、ポリアミド）であり、融点 $135 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の範囲のものが用いられ、しかも前記ポリオレフィンの融点より 20°C 以上高いものであり、中でも融点 $160 \sim 265^{\circ}\text{C}$ の範囲のものが好ましい。かかるポリアミドとしては、押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるものが好ましいものとして挙げられる。

ポリアミドの具体例としてはナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６ーナイロン６６共重合体、ナイロン６１０、ナイロン６１２、ナイロン４６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロンMXD６、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン６（PA6

）、ナイロン66（PA66）、ナイロン12（PA12）、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000～200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

本発明に用いられるシランカップリング剤は、特に限定されず、具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセチルシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N- β -（アミノエチル）アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -〔N-（ β -メタクリロキシエチル）-N,N-ジメチルアンモニウム（クロライド）〕プロピルメトキシシラン及びスチリルジアミノシランなどが挙げられる。中でも、アルコキシ基などから水素原子を奪って脱離し易い基及び又は極性基とビニル基とを有するものが特に好ましく用いられる。

シランカップリング剤は、ポリオレフィン成分とポリアミド成分の合計量100重量部に対し、0.1～5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2～3.0重量部の範囲である（シリカ同時添加の場合：0.1～8重量部（好ましくは0.2～4重量部）、シリカ後添加の場合：0.1～5.5およびシリ

力にシランカップリング処理)。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、耐磨耗性、難燃性、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、ポリオレフィン成分とポリアミド成分とシリカ粒子との間に強固な結合が形成されず、強度の低い組成物しか得られない。一方、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと、ポリアミド成分は良好な微細繊維にならないので、やはり弾性率に劣る組成物しか得られない。

シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することによりポリオレフィン成分の分子鎖にラジカルが形成されシランカップリング剤と反応することによりポリオレフィン成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量はポリオレフィン成分100重量部に対して0.01~1.0重量部である。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が、ポリオレフィン成分の融点或いはシランカップリング剤成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110~200℃程度のものが好ましく用いられる。

有機過酸化物の具体例としてはジ- α -クミルパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、*n*-ブチル4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシアセート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-

ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。中でも1分間の半減期温度が熔融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分半減期温度が80～260℃程度のもものが好ましく用いられる。

本発明に用いられるシリカ粒子（カップリング処理、CVD法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む）としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは1nm～100μmであり、特に好ましくは1nm～100nmである。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物における該シリカ粒子の含有量としては、特に限定されないが、該ポリオレフィン樹脂組成物100重量部に対して1～100重量部が好ましく、より好ましくは1～60重量部である。

60重量部を超えると、強度が得られないことがある。

また、1重量部未満であると、前述のシランカップリング剤とシリカ粒子間の水素結合部分が少なくなるため、やはり、所望の耐磨耗性、強度が得られない。

しかし、実際には、該シリカ粒子の好ましい含有量は、本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造時における混練条件等によって異なるため、該混練時に適宜好ましい量を選択すればよい。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物におけるポリアミド成分は、その殆どが微細な繊維として上記マトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量パーセント、好ましくは80重量パーセント、特に好ましくは90重量パーセント以上が微細な繊維として分散している。ポリアミド成分の繊維は、平均繊維径が1μm以下で平均繊維長が100μm以下であることが好ましい。アスペクト比（繊維長／繊維径の比）は20以上であり1,000以下であることが好ましい。そして、ポリオレフィン成分はポリアミド成分と界面で結合している。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物におけるポリオレフィン成分とポリアミド

成分の存在比は、特に限定されないが、5 : 5 ~ 9 : 1 (ポリオレフィン : ポリアミド) が好ましく、より好ましくは、8 : 2 (ポリオレフィン : ポリアミド) である。

ポリオレフィン成分の存在比が5未満であると伸びが低下するので、好ましくない。ポリアミド成分の存在比が1未満であると弾性率或いは強度の向上効果が少なく、また5より多いと成形品の伸びが悪い。

次に本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物の製造方法は以下の2形態に大別される。

(A) 予め作成された、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練する。

(B) ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を混練する。

(A) の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

(A 1) ポリオレフィン成分 (成分 1) とシランカップリング剤 (成分 2) とを溶融混練して化学変成する。

(A 2) 成分 2 で化学変成した成分 1 にポリアミド成分 (成分 3) をその融点以上で溶融混練する。

(A 3) 成分 2 で化学変成した成分 1 に成分 3 のポリアミドをその融点以上で溶融混練・化学変成して押出す。

(A 4) 溶融混練・化学変成した押出物を成分 1 の融点以上でしかも成分 3 の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する。

(A 5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする。

(A 6) 必要なら得られたペレットに残余の成分 1 のポリオレフィンを追加して

成分3の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする。

工程A1について説明する。溶融混練温度は成分1の融点以上（融点より30℃高い）の温度である。融点より30℃高い温度で溶融混練すると成分2のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい（以下の各工程でも同様である）。

工程A2について説明する。溶融混練温度は成分3の融点以上（融点より10℃高い）の温度である。溶融混練温度が成分3の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは20℃高い温度で溶融混練する。

工程A3について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分3の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分3の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は成分1からなるマトリックス中に成分3の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、成分3は微細な繊維にはなり得ない。

工程A4について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、成分3の融点より10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できるのでより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切

断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好ましくは3～30である。

工程A5について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

上記各工程は工程毎に分離して説明したが、各成分及び有機過酸化物などを各々供給できる複数の供給口を有し、且つ各供給口に一対一対応する複数の混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

上記のようにして得られた、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子とを混練する方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物（成分4）のペレットとシリカ粒子（成分5）とを、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などを用いて、ポリオレフィンの融点より10℃以上、ポリアミド融点以下で加熱混練する方法等が挙げられる。上記の加熱混練により成分5が、成分4に含まれるシランカップリング剤との間で水素結合が形成されるものと推測される。上記のように加熱混練されたものは、押出し、延伸又は圧延、ペレタイズすることが好ましい。

（B）の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤、シリカ粒子からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されな

いが、例えば以下の工程から製造される。

(B1) ポリオレフィン成分(成分1)とシランカップリング剤(成分2)とを溶融混練して化学変成する。

(B2) 成分2で化学変成した成分1にポリアミド成分(成分3)とシリカ粒子(成分5)を成分3の融点以上で溶融混練する。

(B3) 成分2で化学変成した成分1に成分3のポリアミドをその融点以上で溶融混練・化学変成して押出す。

(B4) 溶融混練・化学変成した押出物を成分1の融点以上でしかも成分3の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する。

(B5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする。

(B6) 必要なら得られたペレットに残余の成分1のポリオレフィンを追加して成分3の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする。

工程B1について説明する。溶融混練温度は成分1の融点以上(融点より30℃高い)の温度である。融点より30℃高い温度で溶融混練すると成分2のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい(以下の各工程でも同様である)。

工程B2について説明する。溶融混練温度は成分3の融点以上(融点より10℃高い)の温度である。溶融混練温度が成分3の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは20℃高い温度で溶融混練する。

工程B3について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも

成分3の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分3の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は成分1からなるマトリックス中に成分3の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、成分3は微細な繊維にはなり得ない。

工程B4について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、成分3の融点より10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好ましくは3～30である。

工程B5について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

上記各工程は工程毎に分離して説明したが、各成分及び有機過酸化物などを各々供給できる複数の供給口を有し、且つ各供給口に一対一対応する複数の混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

上記の加熱混練により、成分1が成分2と反応して化学変性され、成分3が成

分１からなるマトリックス中に成分３の微細な繊維が分散した構造になる。さらに成分３の微細な繊維より微細な成分１のひげ状繊維が、成分３の繊維表面に形成する場合がある。また、このとき成分３も成分２で化学変性される。成分５は、成分２で化学変性された部分と化学結合し成分１と成分３を部分的に架橋した状態を作り上げると推察され、ゲル分率が成分５を添加しない場合よりも高い値となり、種々の特性を向上させている。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物には、このほかカーボンブラック、ホワイトカーボン、活性炭酸カルシウム、超微粒子珪酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、フェライト、ゼオライト、ハイスチレン樹脂、フェノール樹脂、リグニン、変成メラミン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂などの補助剤、炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、クレー、タルク、雲母、亜鉛華、モンモリロナイト、ワラストナイト、硫酸バリウムなど各種の充填剤、アミン・アルデヒド類、アミン・ケトン類、アミン類、フェノール類、イミダゾール類、含硫黄系酸化防止剤、含燐系酸化防止剤などの安定剤及び各種顔料を含んでいてもよい。

以下に、本発明を数値例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例及び比較例において、ポリオレフィン樹脂組成物の物性は以下のようにして測定した。

ゲル分率：樹脂組成物をステンレス製のメッシュ容器に入れ、キシレン中に１２０℃、２４時間浸漬した後の重量を、浸漬前の重量の百分率で示した。

繊維形状（形態・分散性と平均繊維径）：樹脂組成物をキシレンに溶解して繊維分を取り出し洗浄した後、走査型電子顕微鏡で観察し、微細な繊維で分散している場合は分散性良好、微細な繊維やフィルム状で凝集した場合は分散不良と評価した。分散性良好な場合は、分散した微細繊維２００本について、上記の走査型電子顕微鏡で繊維径を測定し、その平均を求めて平均繊維径とした。

引張強度・引張弾性率・伸び：ASTM D 638に準じて温度23℃、引張速度50mm/minで、引張強度、引張弾性率及び伸びを求めた。

難燃性：JIS K 7201-2に準じて温度23℃での酸素指数を求めた。
試験片の型はIV（長さ：80～150mm、幅：6.5±0.5mm、厚さ：3±0.25mm）を用いた。点火方法はA法（上端表面点火）を用いた。

耐磨耗性（スクレープ特性）：図2Aに示す通り、シート固定下治具2にサンプルシート1（0.3mm厚に成形）を乗せ、その上からシート固定上治具3をかぶせてサンプルシート1を固定し、シート固定上治具3の穴から見えているサンプルシート1に以下の処置をする。

- 1) $\phi 0.45 \pm 0.01$ mmのピアノ線4を治具の長手方向に対して直角になるように設置する。
- 2) ピアノ線4を5.5±5サイクル/分（1サイクルは1往復運動からなる）となるように動かす。
- 3) その際、7±0.05 Nの荷重をピアノ線4にかける。
- 4) 磨耗長さは15mmとし、ピアノ線4が下治具2に接触したときの往復回数を記録する。ピアノ線4は1回毎に取り替えて3回測定し、3回の最小値を耐磨耗性値とする。

〔実施例1〕

ポリオレフィン（成分1）として低密度ポリエチレン〔宇部興産社製、F522、融点110℃、MFR=5.0（g/10min）〕100重量部に、シランカップリング剤（成分2）として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部と酸化防止剤のイルガノックス1010を0.5重量部及び過酸化合物としてジ- α -クミルパーオキサイド（濃度40%）を0.5重量部を混合して170℃に加熱した $\phi 45$ mmの二軸押出機に投入し混練してペレット化したシラン変性ポリエチレンを得た。得られたシラン変性ポリエチレン全量とポリア

ミド（成分３）としてナイロン６（宇部興産社製，１０３０Ｂ，融点２１５～２２５℃）５０重量部と更にイルガノックス１０１０を０．５重量部を２３５℃に設定した３mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比７で引取り５インチロール間で室温で１．５倍延伸してペレタイズした。ペレット化した形状は径１mm，長さ３mmであった。得られたペレットを熱トルエンでポリエチレンを溶出した。不溶分は攪拌羽根にまとわりつかず，懸濁液は均一であった。不溶分を走査型電子顕微鏡で観察すると径が０．３μmの微細な繊維状であった。

又、上記得られたペレット全量とシリカ粒子（成分５）として〔日本アエロジル社製，アエロジルＲ９７２，粒径１６nm〕１０重量部を混合して１４０℃に加熱した２本ロールミルに投入し混練してシート化し、ペレタイザーを用いてペレット化したポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔実施例２～５〕

成分１と成分３の配合比を下記表１の通りに変更した以外は、上記処方例１と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔実施例６〕

上記実施例１と同じ操作で得られたシラン変性ポリエチレン全量と成分５〔上記実施例１で用いたものと同じシリカ粒子〕１０重量部を混合して１４０℃に加熱した２本ロールミルに投入し混練してペレット化したシリカ粒子分散ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

上記の得られたシリカ粒子分散ポリオレフィン樹脂組成物に成分３〔上記実施例１で用いたものと同じ〕２０重量部と更にイルガノックス１０１０を０．５重量部を、上記実施例１と同様に、２３５℃に設定した３mmφのダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比７で引取り５インチロール間で室温で１．５倍延

伸してペレタイズし、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔実施例 7〕

上記実施例 1 と同じ操作で得られたシラン変性ポリエチレン全量と成分 5〔上記実施例 1 で用いたものと同じシリカ粒子〕 10 重量部と成分 3〔上記実施例 1 で用いたものと同じ〕 20 重量部と更にイルガノックス 1010 を 0.5 重量部を、上記実施例 1 と同様に、235℃に設定した 3mmφ のダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比 7 で引取り 5 インチロール間で室温で 1.5 倍延伸してペレタイズし、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔実施例 8～10〕

成分 5〔上記実施例 1 で用いたものと同じシリカ粒子〕の添加量を下記表 1 の通りに変更した以外は、実施例 4 と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

〔比較例 11、12〕

成分 5〔上記実施例 1 で用いたものと同じシリカ粒子〕を添加しなかったこと以外は、実施例 3、4 と同様にポリオレフィン樹脂組成物を得た。

なお、上記の処方により得られたポリオレフィン樹脂組成物のペレットを、150℃に加熱したブラベンダープラストグラフで 5 分混練し 2mm の厚さに 120℃でプレスする等の成形処理を行い、引張試験等に供した。

処方例 1～12 の成分配合と得られた特性値を下記表 1 に示す。

表 1 より、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有するポリオレフィン樹脂組成物は、それらを全て含まないものに較べ、ゲル分率が高いため、耐磨耗性に優れることが期待され、また、難燃性、強度や弾性率が向上したものであることが判る。

表 1

処方例		1	2	3	4
配合	ポリオレフィン:ポリアミド	5 : 5	6 : 4	7 : 3	8 : 2
	シリカ粒子 (重量部)	10	10	10	10
シリカ粒子の添加時期		後添加	後添加	後添加	後添加
特性値	繊維分散性	良	良	良	良
	平均粒子径 (μm)	1	1	1	1
	ゲル分率 (%)	63	53	42	29
	難燃性 (酸素指数)	20.7	20.4	20.1	19.7
	引張強度 (MPa)	28	28	29	20
	伸び (%)	21	30	41	80
	耐摩耗性 (回)	380	300	260	240
処方例		5	6	7	8
配合	ポリオレフィン:ポリアミド	9 : 1	8 : 2	8 : 2	8 : 2
	シリカ粒子 (重量部)	10	10	10	30
シリカ粒子の添加時期		後添加	先添加	同時	後添加
特性値	繊維分散性	良	良	良	良
	平均粒子径 (μm)	1	2	2	1
	ゲル分率 (%)	23	30	29	44
	難燃性 (酸素指数)	19.0	19.7	19.6	19.9
	引張強度 (MPa)	18	21	21	19
	伸び (%)	120	86	83	31
	耐摩耗性 (回)	210	243	230	310

処方例		9	10	11	12
配合	ポリオレフィン：ポリアミド	8 : 2	8 : 2	8 : 2	7 : 3
	シリカ粒子（重量部）	60	100	0	0
シリカ粒子の添加時期		後添加	後添加		
特性値	繊維分散性	良	良	良	良
	平均粒子径（ μm ）	1	1	1	1
	ゲル分率（％）	52	62	23	35
	難燃性（酸素指数）	20.6	21.8	19.2	19.6
	引張強度（MPa）	20	22	19	28
	伸び（％）	10	8	80	40
	耐摩耗性（回）	420	480	60	80

本発明のポリオレフィン樹脂組成物はポリオレフィンマトリックス中に平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 以下の微細なポリアミド繊維とシリカ粒子が均一に分散していると共に、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シリカ粒子がシランカップリング剤を介して結合している。その結果として、耐摩耗性、難燃性に優れ、かつその他の強度や弾性率等が更に向上したポリオレフィン樹脂組成物を提供できる。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物は、そのまま、あるいは、さらに他の樹脂やゴムに強化材料・改質材料として添加するマスターバッチとして用いることで、工業製品などの用途に好適に使用できる。

請求の範囲

1. ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤及びシリカ粒子を含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。
2. クレーム 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物であって、
前記ポリアミド繊維中にシリカ粒子を含有している。
3. クレーム 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物であって、
前記シリカ粒子の含有量が、前記ポリオレフィン 100 重量部に対して
1 ～ 100 重量部である。
4. クレーム 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物であって、
前記ポリオレフィンと前記ポリアミド繊維の存在比が 5 : 5 ～ 9 : 1 (ポリオレフィン : ポリアミド) の範囲内である。
5. クレーム 4 に記載のポリオレフィン樹脂組成物であって、
前記存在比が 8 : 2 (ポリオレフィン : ポリアミド) である。
6. クレーム 1 に記載のポリオレフィン樹脂組成物であって、
前記ポリアミド繊維の平均繊維径が 1 μ m 以下であり、アスペクト比が 20 以上、1,000 以下である。

7. ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、
 少なくとも、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング
剤からなる樹脂組成物を用意するステップと、
 シリカ粒子を用意するステップと、
 前記樹脂組成物と前記シリカ粒子を混練するステップとを具備して成る。
8. ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、
 少なくとも、ポリオレフィン、シランカップリング剤及びシリカ粒子か
らなる樹脂組成物を用意するステップと、
 ポリアミドを用意するステップと、
 前記樹脂組成物と前記ポリアミドを混練するステップとを具備して成る。
9. ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法であって、
 ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子を
用意するステップと、
 前記ポリオレフィン、前記ポリアミド、前記シランカップリング剤及び
前記シリカ粒子を混練するステップとを具備して成る。
10. クレーム7に記載の製造方法であって、
 前記シリカ粒子の添加量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して
1～100重量部である。
11. クレーム8に記載の製造方法であって、
 前記シリカ粒子の添加量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して
1～60重量部である。

12. クレーム9に記載の製造方法であって、
前記シリカ粒子の添加量が、前記ポリオレフィン100重量部に対して
1～60重量部である。
13. クレーム7に記載の製造方法であって、
前記ポリオレフィンと前記ポリアミドの添加量比が5：5～9：1（ポ
リオレフィン：ポリアミド）である。
14. クレーム13に記載の製造方法であって、
前記添加量比が8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）である。
15. クレーム8に記載の製造方法であって、
前記ポリオレフィンと前記ポリアミドの添加量比が5：5～9：1（ポ
リオレフィン：ポリアミド）である。
16. クレーム15に記載の製造方法であって、
前記添加量比が8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）である。
17. クレーム9に記載の製造方法であって、
前記ポリオレフィンと前記ポリアミドの添加量比が5：5～9：1（ポ
リオレフィン：ポリアミド）である。
18. クレーム17に記載の製造方法であって、
前記添加量比が8：2（ポリオレフィン：ポリアミド）である。

FIG. 1

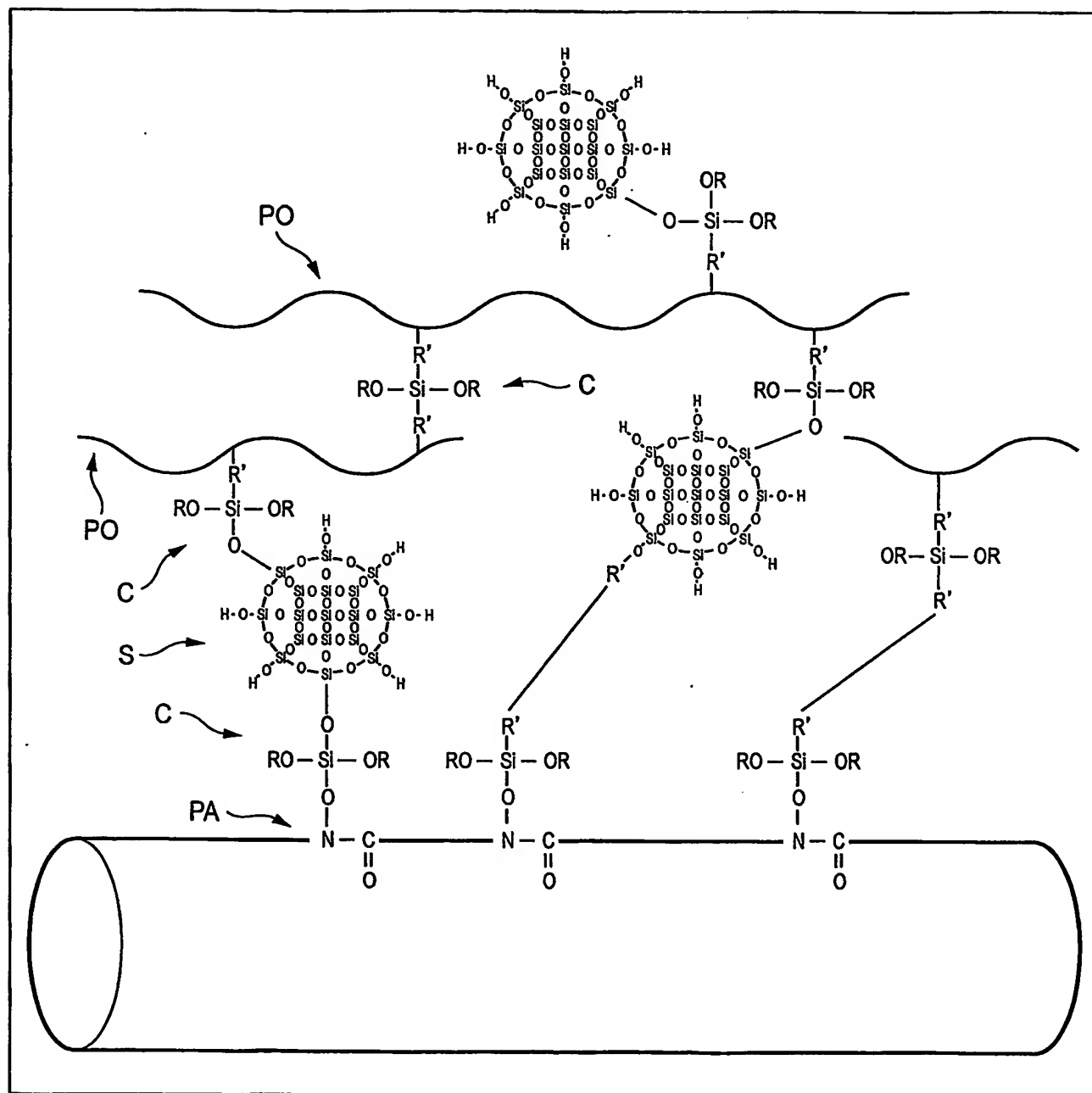


FIG. 2A

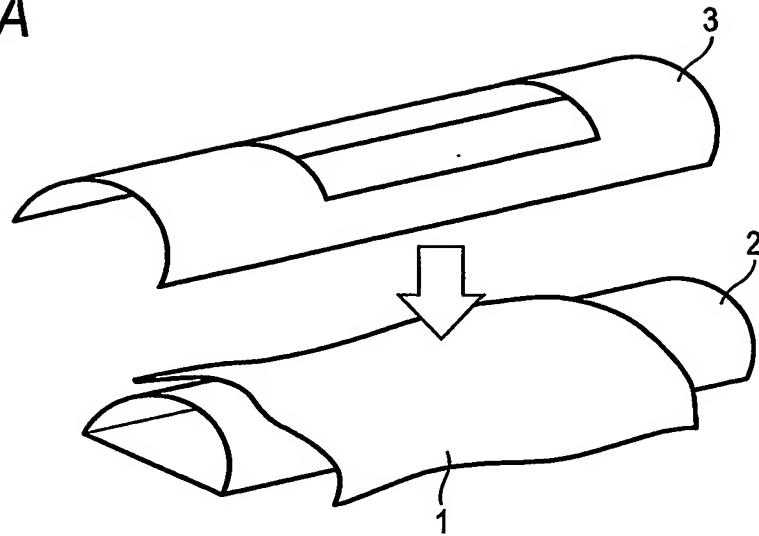


FIG. 2B

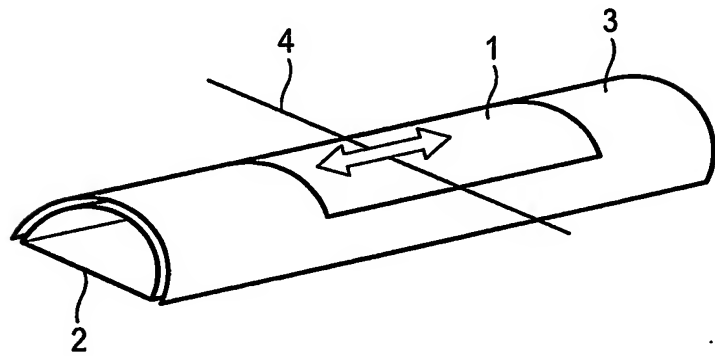
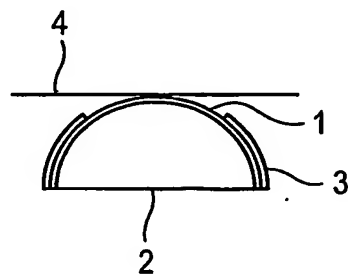


FIG. 2C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/00, C08K7/02, C08K5/54, C08K3/36, C08J5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, C08J5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-179945 A (Ube Industries, Ltd.), 23 July, 1988 (23.07.88), Full descriptions & DE 3773608 A & JP 63-81137 A & JP 63-95243 A & EP 265070 A1 & JP 63-128037 A & JP 63-130482 A & JP 63-179946 A & US 5006603 A1 & US 5049610 A1	1-18
A	JP 11-302464 A (Ube Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full descriptions (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 November, 2003 (19.11.03)	Date of mailing of the international search report 02 December, 2003 (02.12.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-7842 A (Ube Industries, Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Full descriptions (Family: none)	1-18
A	JP 11-166064 A (Ube Industries, Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full descriptions (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00, C08K7/02, C08K5/54, C08K3/36, C08J5/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, C08J5/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-179945 A(宇部興産株式会社)1988.07.23, 全明細書 & DE 3773608 A & JP 63-81137 A & JP 63-95243 A & EP 265070 A1 & JP 63-128037 A & JP 63-130482 A & JP 63-179946 A & US 5006603 A1 & US 5049610 A1	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-302464 A (宇部興産株式会社)1999. 11. 02, 全明細書 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2000-7842 A (宇部興産株式会社)2000. 01. 11, 全明細書 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 11-166064 A (宇部興産株式会社)1999. 06. 22, 全明細書 (ファミリーなし)	1-18